

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭56—81850

⑤Int. Cl.³
 G 03 G 5/06
 5/04

識別記号
 1 1 2

府内整理番号
 6773—2H
 6773—2H

⑬公開 昭和56年(1981)7月4日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

④電子写真用感光体

②特願 昭54—158725
 ②出願 昭54(1979)12月8日
 ②発明者 酒井清
 東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内
 ⑦出願人 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番
 6号
 ⑦代理人 弁理士 小松秀岳

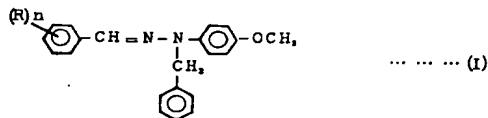
明細書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

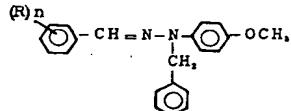


ただし、Rは水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、塩素、臭素などのハロゲン、ニトロ基、水酸基を表わす。nは1～5でnが2以上の場合、Rは同じであっても異っていてもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真用感光体に関し、更に詳

しくは次の一般式で示される化合物の少くとも1つのヒドラゾン化合物を有効成分として含有する感光層を有する新規な感光体に関する。



ただし、Rは水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、塩素、臭素などのハロゲン、ニトロ基、水酸基を表わす。nは1～5でnが2以上の場合、Rは同じであっても異っていてもよい。

従来、電子写真方式において、使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは一般に、光導電性の感光体をまず暗所で例えば、コロナ放電などにより帯電せしめ、次いで像露光として露光部のみの電荷を選択的に放電

させることによって静電潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれている染料、顔料等の着色材及び高分子物質等の結合樹脂よりなる検冠微粒子などを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真法における感光体に要求される基本的な特性としては、1) 暗所で適當な電位に帶電可能であること、2) 暗所における電荷の放電が少ないとこと、3) 光照射により速やかに電荷を放電することなどが挙げられる。従来用いられている前記無機物質は多くの長所を持っていると同時に、さまざまの欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記1)～3)の条件は十分に満足するのであるが、製造する条件がむずかしく製造コストが高くなる。可塑性がなくベルト状に加工することが難しい、熱、機械的衝撃に弱敏なため、取扱いに注意を要する等の欠点も持ちあわせている。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合性樹脂に分散させた感光体が用いられ

ているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性等の機械的な欠点を有するため、そのままで反復使用に耐えることができない。

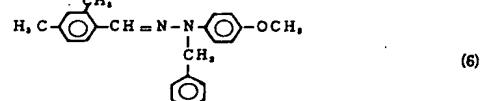
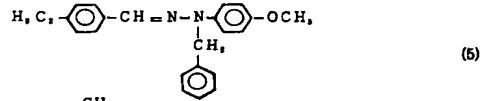
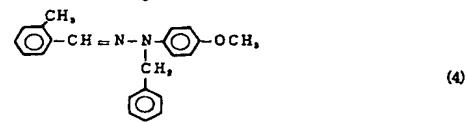
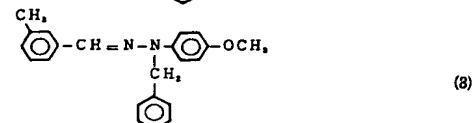
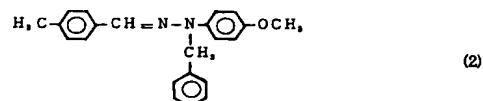
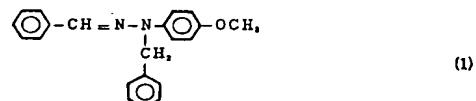
近年、これら無機物質の欠点を除去すべく種々の有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、一部実用に供されているものがある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許3,484,237)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感したもの(特公昭48-25658)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735)などがある。これらの感光体は確かに優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真のプロセスの点から感光体に対する種々の要求を考慮すると、未だ、これらの要求を充分に満足するものが得られていないのが実情である。一方、これら優れた感光体は、目的により

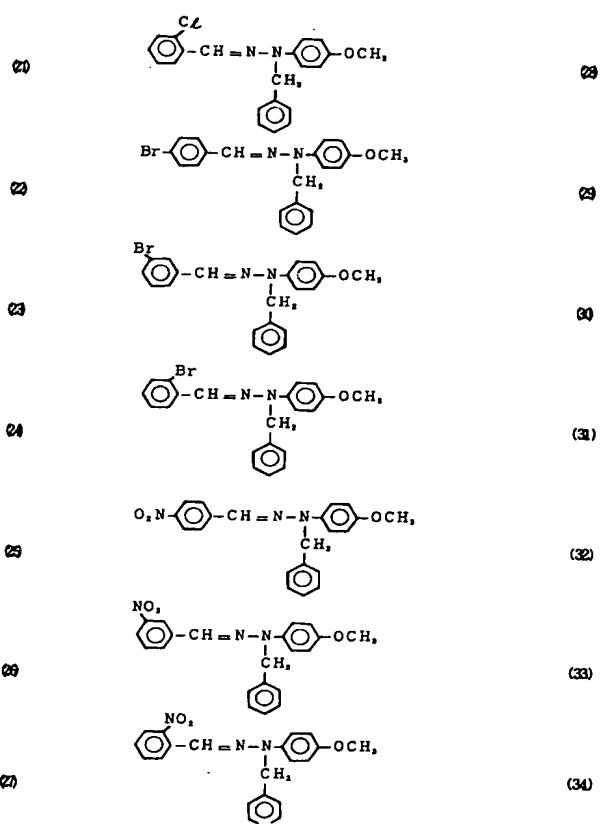
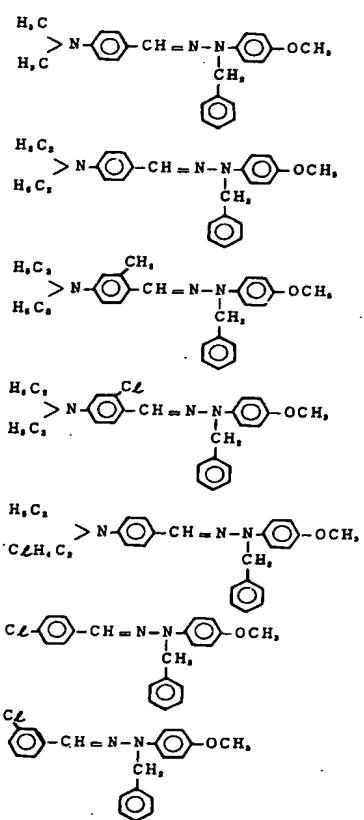
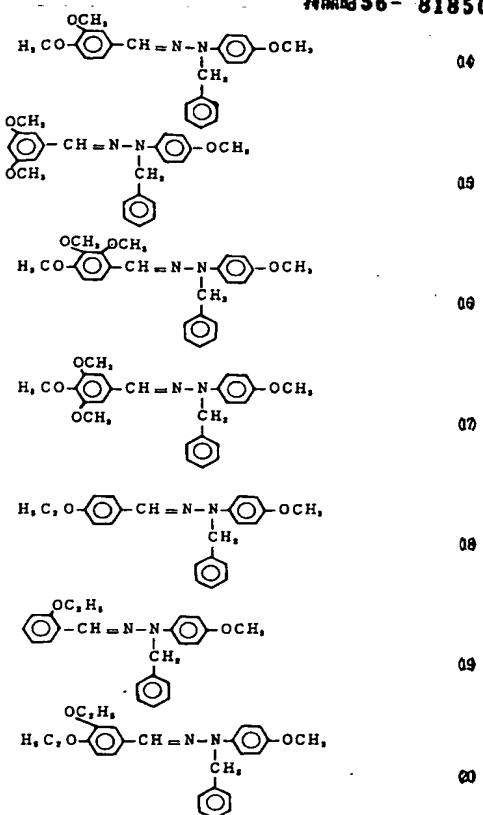
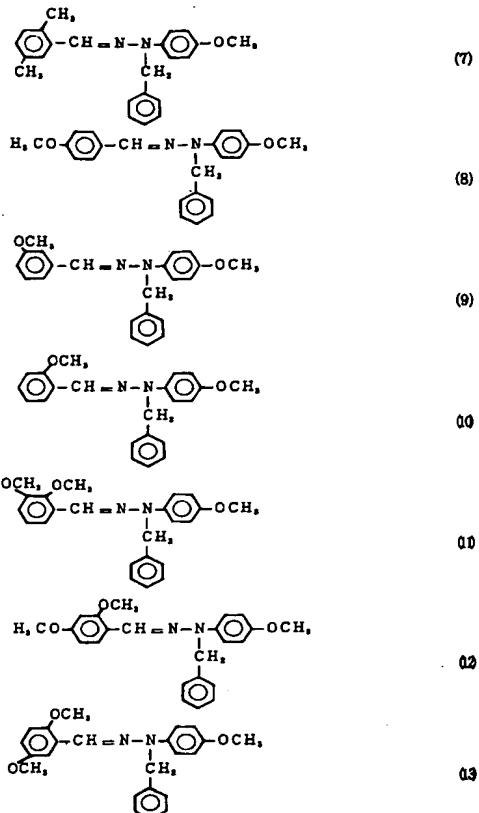
又は作成方法により違いはあるが、おしなべて優れた光導電性物質を使用することにより、優れた特性を示している。

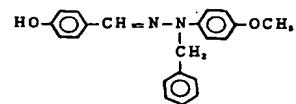
発明者らは、この種光導電性物質の研究を行った結果、一般式(I)で表わされるヒドラゾン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有效地働くことを発見した。即ち、ヒドラゾン化合物(I)は後述する如く種々の材料と組合せることにより、予期しない効果と驚くほど多面にわたる有用性を有する感光体を提供することができるを見出した。

本発明で記載される前記一般式(I)のヒドラゾン化合物は、常法により製造される。即ち、必要に応じて縮合剤として、少量の酸(冰酢酸又は硫酸)を添加してアルコール中で、等分子量のベンズアルデヒド類と1-ベンジル-1-アニスヒドラゾン類を縮合するのである。収量後の精製を容易にするために、わずかに過剰のヒドラゾンを用いて反応に供することが適當な場合もある。

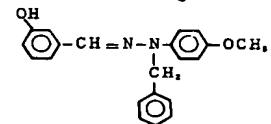
前記一般式(I)に相当する化合物を例示すると下記のとおりである。



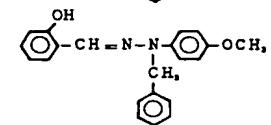




(35)



(36)



(37)

本発明の感光体は以上のようなヒドラゾン化合物を含むものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によって第1～3図の形態をとることができる。第1図の感光体は、導電性支持体1上にヒドラゾン化合物(I)と増染料と接着性樹脂よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は、導電性支持体1上に電荷担体発生物質3をヒドラゾン化合物(I)と接着性樹脂からなる電荷移動媒体4中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1上に電荷担体発生物質

特開昭6-81850(4)
質3を主体とする電荷担体発生物質5とヒドラゾン化合物(I)を含む電荷移動媒体6からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ヒドラゾン化合物(I)は光導電性物質として作用し、光成像に必要な電荷担体の生成及び移動は、ヒドラゾン化合物を介して行われる。しかしながらヒドラゾン化合物(I)はほとんど可視域に吸収を有していないので、可視域に吸収を有する増染料で増感する必要がある。

第2図の感光体の場合は、ヒドラゾン化合物(I)は接着剤(及び場合により可塑剤)と共に電荷移動媒体を形成し、一方、無機・有機顔料の如き電荷担体発生物質が、電荷担体を発生する。この場合、電荷移動媒体は主として、電荷担体発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを移動する能力を持っている。ここで、電荷担体発生物質とヒドラゾン化合物(I)が互いに主に可視域における吸収波長領域が重ならないとい

うのが基本的条件である。これは、電荷担体発生物質に効率よく、電荷担体を発生するために、電荷担体発生物質表面まで光を透過させる必要があるからである。本発明記載のヒドラゾン化合物(I)は、可視域にほとんど吸収がなく一般に可視域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷担体発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷担体移動物質として働くのが特長である。

第3図の感光体では、電荷移動媒体4を透過して来た光が電荷担体発生物質5に到達し、その部分で電荷担体の生成が起り、一方、電荷移動媒体4は電荷担体の注入を受け、その移動を行うもので、光成像に必要な電荷担体の生成は、電荷担体発生物質で、また、電荷担体の移動は、電荷移動媒体(主として、本発明のヒドラゾン化合物(I)が働く)でというメカニズムは第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでも、ヒドラゾン化合物(I)は電荷移動物質として作用する。

第1図の感光体を作成するには、ヒドラゾン

化合物(I)を接着剤溶液に溶解し、さらに必要に応じて、増染料を加えた液を導電性支持体上に塗布乾燥すればよい。

第2図の感光体を作成するには、電荷担体発生物質の微粒子をヒドラゾン化合物(I)及び接着剤を溶解した溶液に分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布乾燥すればよい。また第3図の感光体は、導電性支持体上に、電荷担体発生物質を真空蒸着するか、或いは、電荷担体発生物質の微粒子を必要とあれば、接着剤を溶解した適当な溶媒中に分散し、更に必要あれば、例えばバフ研磨等の方法により表面仕上げするか、膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物(I)及び接着剤を含む溶液を塗布乾燥して得られる。塗布法は通常の手段、例えば、ドクターブレード、ワイヤーバーなどで行う。感光層の厚さは第1図及び第2図のものでは約3～50μ好ましくは5～20μである。また第3図のものでは電荷担体発生物質の厚みは0.01～5μ好ましくは0.04～2μである。電荷移動層の厚さは約3

~50 μ好ましくは5~20 μである。

また第1図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は、感光体に対して30~70重量%、好しくは35~50重量%が適當である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は、感光層に対して0.1~5重量%好ましくは0.5~3重量%が適當である。第2図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は、10~95重量%好ましくは30~80重量%であり、また電荷担体発生物質の割合は1~50重量%以下、好ましくは5~20重量%である。第3図の感光体における電荷移動層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と同様に10~95重量%好ましくは30~90重量%である。なお、第1~3図のいずれの感光体の作成においても、結着剤と共に可塑剤を併用することができる。

本発明の感光体において導電性支持体としては、アルミニウム等の金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフ

ィルム、或いは、導電性処理を施した紙等が使用される。結着剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、アクリル樹脂、ポリビニルアセタールなどのビニル重合体などが挙げられるが、绝缘性で且つ接着性のある樹脂は全て使用できる。可塑剤としてはハロゲン化バラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレートなどが挙げられる。また第1図の感光体に用いられる増感染料としてはブリリアントグリール、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アッシュドバイオレット6Bのようなトリアリルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラエオシンB、エリスロシン、ローズベンガル、フロレッセンのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのよ

うなシアニン染料、2,6-ジフェニル-4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)チアビリリウムバーコロレート、日特公昭48-25658に記載されているベンゾピリリウム塩などのピリリウム染料などが挙げられる。第2図及び第3図に用いられる電荷発生物質としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては、例えばシーアイビグメントブルー25(カラーアインデックスCI21180)、シーアイビグメントレッド41(CI21200)、シーアイアッシュドレッド52(CI45100)、シーアイベーシックレッド3(CI45210)、カルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-05966)、ステチリスチルベン骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-48859)、トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-45812)、ジベンゾテオフェン骨核を有するアゾ顔料(特

開昭52-86255)、

オキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-77155)、

フルオレノン骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-87351)、

ビススチルベン骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-81790)、

ジスチリルオキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-66711)、

ジスチリカルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭52-81791)、

などのアゾ顔料、例えば、シーアイビグメントブルー16(CI74100)などのフタロシアニン系顔料、例えば、シーアイバットブラウン5(CI73410)、シーアイバットダイ(CI73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などがあげられる。

なお、以上のようにして得られる感光体には

いづれも、導電性支持体と感光層の間に必要に応じて接着層、又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としてはポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどが適当で、また、膜厚は1μ以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光層面に帯電、露光を施した後、現像を行ない必要によって、紙などへ転写を行うことにより造成される。

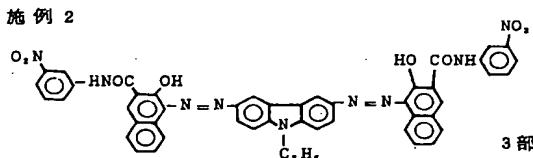
本発明の感光体は一般に感度が高く、また可塑性に富むなどのすぐれた利点を有する。

以下に実施例を示す。実施例中部はいずれも重畠部である。

実施例 1

ダイアンブルー(CI21180)2部にテトラヒドロフラン98部を加え、これをポールミル中で粉碎混合して電荷担体発生顔料液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめる。

実施例 2



ポリエステル樹脂(デュポン製ポリエステルアドヒーシブ49000) 1部

テトラヒドロフラン 96部

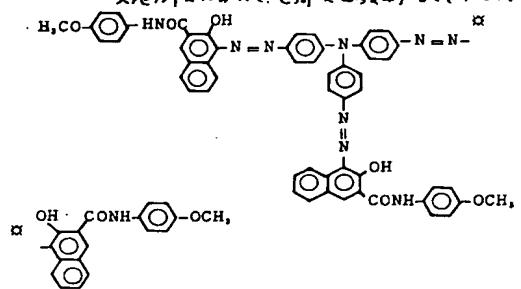
からなる液をポールミル中で粉碎混合して電荷担体発生顔料分散液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃の乾燥器中で5分間乾燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめる。次いで、構造式(8)で表わされるヒドラゾン2部、ポリカーボネート樹脂(バンライトル)3部、およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動層形成液を上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して、厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体をつくった。

特開昭56-81850(6)

燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめる。次いで、構造式(6)で示されるヒドラゾン2部、ポリカーボネート樹脂(ティジン製バンライトル)3部、およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動層形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて感光体をつくった。この感光体について、静電複写紙試験装置(KK川口電機製作所製、SP408型)を用いて-6KVのコロナ放電を20秒間行なって負に帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V_{po}(V)を測定し、次いでタンクスステンランプによってその表面が照度20ルックスになるようにして光を照射し、その表面電位がV_{po}の1/2になるまでの時間(秒)を求め、露光量E_{1/2}(ルックス・秒)を得た。その結果はV_{po}=-850V、E_{1/2}=4.2ルックス・秒であった。

この感光体について実施例1と同様にマイナス帯電を行ないV_{po}、E_{1/2}を測定したところ、V_{po}=-650V、E_{1/2}=8.4ルックス・秒であった。

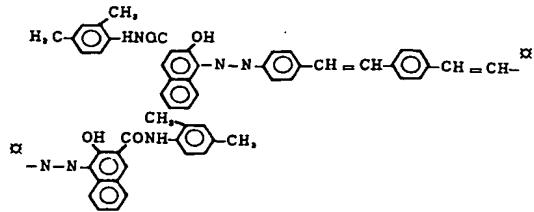
実施例 3 実施例2における電荷発生顔料として下記式のものを



また、電荷移動物質として構造式(1)で表わされるヒドラゾンを用いた以外は全く実施例2と同様にして感光体をつくり、試験をしたところ、V_{po}=-1030V、E_{1/2}=7.3ルックス・秒であった。

実施例 4

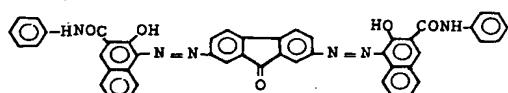
実施例2において、電荷発生顔料として下記式のものを



また、電荷移動物質として構造式(2)で表わされるヒドロゾンを用いた以外は全く実施例2と同様にして感光体をつくり、試験をしたところ、
 $V_{po} = -1240V$, $E_{1/2} = 1.7$ ルックス・秒であった。

実施例5

実施例2において電荷発生顔料として下記式のものを、

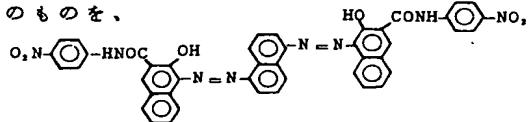


また、電荷移動物質として構造式(3)で表わされているヒドロゾンを用い、かつ、電荷担体発生層の厚みを 0.5μ 、電荷移動層の厚みを 12μ とした以外は実施例2と同様にして感光体をつくり、試験したところ、 $E_{1/2} = 3.8$ ルックス・秒であった。

るヒドロゾンを用い、かつ電荷担体発生層の厚みを 0.2μ とした以外は、実施例2と同様にして感光体をつくり、試験をしたところ、 $E_{1/2} = 35$ ルックス・秒であった。

実施例8

実施例2において、電荷発生顔料として下記式のものを、

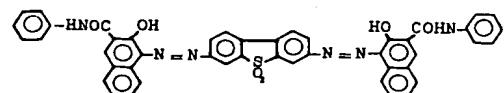


また、電荷移動物質として構造式(35)で表わされるヒドロゾンを用い、かつ、電荷担体発生層の厚みを 0.1μ とした以外は、実施例2と同様にして感光体をつくり、試験をしたところ、 $E_{1/2} = 3.5$ ルックス・秒であった。

上記実施例1～8で得られた感光体を用い、市販の複写機により負帯電せしめた後、原図を介して光を照射して静電潜像を形成せしめ、正帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着

実施例6

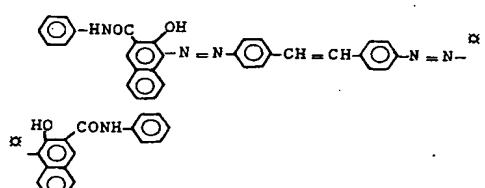
実施例2において、電荷発生顔料として下記式のものを、



また、電荷移動物質として構造式(4)で表わされるヒドロゾンを用い、かつ電荷担体発生層の厚みを 0.6μ とした以外は実施例2と同様にして感光体をつくり、試験をしたところ、 $E_{1/2} = 1.85$ ルックス・秒であった。

実施例7

実施例2において、電荷発生顔料として下記式のものを、



また、電荷移動物質として構造式(32)で表わされ

を行ない、鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第3図は本発明に係る感光体の拡大断面図である。

- | | |
|-------------|----------------|
| 1 …導電性支持体 | 2, 2a, 2b …感光層 |
| 3 …電荷担体発生物質 | 4 …電荷移動層 |
| 5 …電荷担体発生層 | |

特許出願人 株式会社リコー

代理人 弁理士 小松秀岳

第 1 図

特開昭56- 81850(8)
手 統 補 正 書

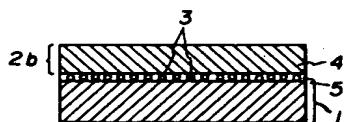
昭和55年10月27日



第 2 図



第 3 図



昭和54年特許第158725号

2. 発明の名称 電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリダナ

住 所

氏 名 (名称) (674) 株式会社リコー

4. 代 理 人 T107 (電話 586-8854)

住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイツ

氏 名 (7899) 弁理士 小松秀岳

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正により増加する発明の数 一

7. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容



- 明細書第23頁の冒頭の構造式を下記のとおり
補正する。

